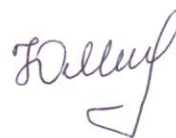


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО

МАЗНА ЮЛІЯ ІГОРІВНА



УДК 543.3:[546.145+546.141+546.151+546.155]

**КОНТРОЛЬ І МОНИТОРИНГ БРОМ- ТА ЙОДВІСНИХ АНІОНІВ У  
ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ**

21.06.01 – екологічна безпека

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі аналітичної та радіохімії Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Зуй Олег Вікторович**,  
Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В. Думанського НАН України,  
старший науковий співробітник  
відділу аналітичної та радіохімії

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Гомеля Микола Дмитрович**,  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»  
імені Ігоря Сікорського,  
завідувач кафедри екології та технології  
рослинних полімерів

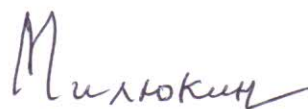
доктор хімічних наук, професор  
**Бакланов Олександр Миколайович**,  
Українська інженерно-педагогічна академія,  
м. Харків,  
зав. кафедри охорони праці та екологічної безпеки

Захист відбудеться «10» вересня 2020 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: бульв. Академіка Вернадського, 42, м. Київ, 03142.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: бульв. Академіка Вернадського, 42, м. Київ, 03142.

Автореферат розісланий «29» липня 2020 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
доктор хімічних наук



М.В. Мілюкін

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність.** Броміди є природними компонентами всіх без виключення вод. Визначенню їх у водах до останнього часу приділялося недостатньо уваги. Ситуація змінилася із нещодавнім введенням у дію Державного стандарту України на питну воду (ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. Введено з 01.02.2015 р.), в якому регламентується вміст броматів у питній воді не вище  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ , що співпадає з гранично допустимою концентрацією такого токсиканта, як арсен. Бромати у водах є виникаючими токсикантами, побічними продуктами окиснювальної дезінфекції, які, по-перше, нелегко контролювати за таких низьких концентрацій, і, по-друге, важко видаляти з питних вод. Оскільки бромати можуть утворюватися у водах лише з існуючих у них бромідів, набагато простішим видається підхід, що включає моніторинг природних вод, призначених для приготування питної води, на вміст бромідів з відбракуванням вод, які містять завищені кількості останніх.

Можливість оперативно оцінювати концентрацію бромідів у воді є потенційно корисним інструментом в промисловій водопідготовці, тому що дозволяє вирахувати ступінь утворення броматів, використовуючи математичні моделі та відомості про загальний (макрокомпонентний) склад води. Особливо важливими подібні передбачення є у випадках, коли у якості дезінфектанта використовують озон.

Відомо, що гранична концентрація бромідів, при якій стає можливим утворення помітних кількостей броматів при дезінфекції вод, становить  $0,04\text{--}0,05 \text{ мг/дм}^3$ . Більшість відомих методів визначення броміду мають чутливість на рівні  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ , що недостатньо для контролю вод на вміст цього компонента. Присутність бромід-іонів у питній воді являє собою небезпеку для здоров'я людини тому, що з бромідів при дезінфекції води із застосуванням окисників можуть утворюватися канцерогенні бромати. Гранично допустима концентрація (ГДК) бромід-іонів у джерелах водопостачання згідно ДСТУ 4808:2007 становить  $100 \text{ мкг/дм}^3$ , в очищених водах, призначених для бутілювання –  $10 \text{ мкг/дм}^3$ , що, як уже вказувалося, викликане загрозою утворення токсичних броматів з бромідів при дезінфекції таких вод озоном чи іншими окисниками.

Йод є важливим біомікроелементом, він бере участь у регулюванні процесів обміну речовин в живих організмах. У питній фасованій воді вміст загального йоду регламентується на рівні  $20\text{--}30 \text{ мкг/дм}^3$ . Однак, на відміну від йодиду, йодат є потенційно шкідливим компонентом і може утворюватися з йодидів, так само, як і йодорганічні сполуки, при окиснювальній дезінфекції питних вод. У поверхневій воді броміди, бромати, йодиди і йодати можуть потрапляти також з промисловими стічними водами. Для надійного, правильного визначення цих аніонів у водах на рівні ГДК і нижче потрібні високочутливі та експресні методи контролю, а моніторинг названих сполук у водах є актуальним завданням екологічної безпеки.

Вміст бромід- та бромат-іонів зараз рекомендується визначати у питних водах методом іонної хроматографії з кондуктометричним або мас-спектрометричним детектуванням (ДСТУ ISO 10304-2003, ISO 15061:2001). Через відсутність необхідної апаратури багато лабораторій не мають змоги контролювати вказані речовини на

необхідному рівні. В той же час поширеною є апаратура, що базується на фотометричному методі детектування з реєстрацією спектрів дифузного відбиття. Тому розробка методів скринінгу вод на броміди та бромати, які ґрунтуються на утворенні забарвлених продуктів взаємодії бромиду з деякими барвниками, концентруванні цих продуктів на фільтрах у вигляді тонкого шару та їх визначенні за інтенсивністю забарвлення утворених кольорових плям є *актуальною*, проблемою екологічної безпеки є також контроль і моніторинг природних і питних вод на вміст йодидів та йодатів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана у відповідності до планів науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за темами «Розробка методології аналізу і засобів контролю органічних і неорганічних мікрокомпонентів – забруднювачів водних систем» (2017–2021 рр., № держреєстрації 0117U000015, виконавець), «Розробка та удосконалення методів і засобів контролю за вмістом та поведінкою неорганічних та органічних токсикантів в водних системах» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U001018, виконавець), «Дослідження форм існування у воді пріоритетних органічних та неорганічних забруднювачів та реакцій з їх участю у зв'язку з оцінкою екологічного стану водних об'єктів» (2010–2014 рр., № держреєстрації 0110U005403, виконавець).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є вирішення задачі з екологічної безпеки – розробка, вибір і застосування методів контролю природних та питних вод на вміст бром- та йодвмісних аніонів, а також проведення моніторингу природних та питних вод України на бромати, броміди, йодати та йодиди.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі **наукові та практичні завдання:**

- На основі вивчення літератури обрати методи, які можуть бути найбільш зручними для контролю у водах бромідів, броматів, йодидів і йодатів, включаючи модернізацію відомих та розробку нових методик;
- Дослідити придатність методів твердофазної фотометрії для контролю вод на вміст бромід- та бромат-іонів;
- Встановити оптимальні умови визначення бромат-іонів, яке базується на вимірюванні дифузного відбиття забарвлених концентратів похідних фуксину;
- З'ясувати придатність для контролю і моніторингу бромід-іонів у водах реагенту фенолового червоного та паперових фільтрів, на яких осаджується бромпохідне реагенту у вигляді тонкого шару;
- Вивчити можливості використання паперових фільтрів, модифікованих іонами срібла, для концентрування та визначення мікрокілківостей бромід-іонів у водах;
- Провести моніторинг артезіанських вод м. Києва, а також природних, питних бутильованих, у тому числі попередньо озонованих вод на вміст бромід- та бромат-іонів розробленими твердофазно-фотометричними, а йодид- та йодат-іонів – обраними відомими методами.

*Об'єкт дослідження* – нові підходи до хімічного моніторингу вод при контролі вмісту аніонів бромиду, бромату, йодиду та йодату.

*Предмет дослідження* – бромати, броміди, йодати та йодиди у природних і питних водах.

**Методи дослідження.** Основні результати отримано з використанням сучасних ефективних методів дослідження: спектроскопії дифузного відбиття, хемілюмінесцентного аналізу, газової екстракції летких сполук з хемілюмінесцентним детектуванням. Використано також комплекс взаємодоповнюючих фізико-хімічних, фізичних методів дослідження та аналізу: іонохроматографічний, спектрофотометричний, мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS).

**Наукова новизна отриманих результатів.** Вперше досліджено можливість визначення бромід-іонів шляхом реєстрації дифузного відбиття тонкого шару забарвлених концентратів із застосуванням концентрування бромованих органічних реагентів флуоресцеїну, фуксину основного та фенолового червоного, бромат-іонів - вимірюванням зміни забарвлення концентратів іонного асоціату фуксину з аніонною поверхнево-активною речовиною. Встановлено, що застосування фенолового червоного та іонних асоціатів фуксину для контролю відповідно бромідів і броматів у водах дає можливість усунути вплив таких сторонніх компонентів, як хлориди, хлорати, йодати, хлораміни, які заважають визначенню броматів та бромідів іншими методами.

Випробувано найбільш поширені методи контролю йодидів та йодатів з метою їх оцінки та рекомендації для моніторингу вод. Встановлено, що при скринінгу великих масивів проб на вказані компоненти завдяки експресності та селективності переваги мають хемілюмінесцентні методи, які базуються на детектуванні світіння люмінолу.

Вперше проведено моніторинг підземних та бутильованих вод на присутність бромід-, йодид-, бромат- та йодат-іонів розробленими та обраними відомими методами. В результаті аналізів відзначена стабільність хімічного складу артезіанських вод м. Києва одного і того ж горизонту. З іншого боку, відзначено, що в бюветах, які живляться сумішшю вод з різних водоносних горизонтів, концентрація бромідів і йодидів змінювалася в 3-4 рази. Виявлено, що води півдня Херсонської та Закарпатської областей характеризуються підвищеним вмістом бромід-іонів. Зроблено висновок про те, що для вод, які містять підвищені концентрації бромідів та йодидів, озонування протипоказане у зв'язку з небезпекою утворення канцерогенних броматів та йодатів. Для консервування вод з підвищеним вмістом  $\text{Br}^-$  і  $\text{I}^-$  замість обробки окисниками запропоновано проводити обробку вуглекислим газом.

**Практичне значення отриманих результатів.** Із застосуванням нових розроблених методик визначення  $\text{BrO}_3^-$  і  $\text{Br}^-$ , а також обраних відомих методик контролю  $\text{I}^-$  та  $\text{IO}_3^-$  проведено моніторинг природних підземних та питних бутильованих вод м. Києва та областей України на вміст  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  та  $\text{IO}_3^-$ -іонів.

На основі отриманих результатів показана необхідність регулювання параметрів підготовки питної води з метою мінімізації утворення шкідливих побічних продуктів дезінфекції.

Розроблено Державні стандарти України по визначенню бромід- та йодид-іонів у водах – ДСТУ 8929:2019 та ДСТУ 8930:2019, які схвалено технічним комітетом ТК-147 та затверджено ДП «УкрНДНЦ». Стандарти вводяться в дію з 01.11.2020 р.

**Особистий внесок здобувача** в представлених результатах до захисту полягає у проведенні аналізу літературних даних за темою дослідження, виконанні експериментальної роботи щодо розробки методів визначення бромідів і броматів, а також щодо проведення вибору кращих відомих методик контролю йодидів та йодатів у водах, проведенні моніторингу підземних та питних бутильованих вод м. Києва і ряду областей України на вміст  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$  та  $\text{IO}_3^-$ -іонів, математичній обробці отриманих даних, узагальненні результатів дослідження, підготовці виступів і тез доповідей. Разом із науковим керівником д.х.н. О.В. Зуєм розроблено схему моніторингу вод на вміст бром- та йодвмісних аніонів-токсикантів та проаналізовано основні результати роботи. Опубліковані роботи підготовлено при безпосередній участі автора разом із співавторами.

**Апробація результатів дисертації:** Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, ІКХХВ НАН України, 28-29 листопада 2013 р.); Київських конференціях з аналітичної хімії «Сучасні тенденції» (9-12 червня 2014 р., 7-9 жовтня 2015 р., 18-22 жовтня 2016 р., 18-21 жовтня 2017 р., 17-20 жовтня 2018 р.); XVI, XVII та XVIII Міжнародних конференціях студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 20-22 травня 2015 р., 18-20 травня 2016 р., 17-19 травня 2017 р.); Міжнародному конгресі «ЕТЕВК-2015» (Україна, м. Іллічівськ, 8-12 червня 2015 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки» (Київ, Національний університет харчових технологій, 18-19 листопада 2015 р.); X та XI Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, Національний авіаційний університет, 21 квітня 2016 р. та 20 квітня 2017 р.).

**Публікації.** За темою дисертаційної роботи опубліковано 19 робіт, серед яких – 5 статей у наукових фахових виданнях (2 – Scopus, 2 – Web of Science), 1 патент України на винахід, тези та матеріали 13 доповідей на міжнародних та регіональних конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 183 сторінки друкованого тексту, з яких основний текст складає 133 сторінки, вона містить 31 рисунок, 19 таблиць, 2 додатки. У список використаних джерел включено 190 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі, які необхідно вирішити, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено дані щодо їх апробації, оцінено особистий внесок здобувача, а також наведено дані про структуру та обсяг дисертації.

**У першому розділі** наведено критичний огляд літератури про хіміко-аналітичні характеристики відомих високочутливих методів контролю малих кількостей бромиду, бромату, йодиду та йодату в природних та питних водах, вказано на токсичну дію деяких компонентів. Показана гостра потреба в удосконаленні

аналітичного контролю вмісту броміду та бромату на рівні ультрамікроконцентрацій в об'єктах навколишнього середовища та питних водах, підвищенні надійності, чутливості визначення, покращенні вибірковості, експресності, зниженні його собівартості. Обгрунтована необхідність використання в дослідженнях та в моніторингу вод спектроскопії дифузного відбиття, хемілюмінесцентного методу аналізу, а також комплексу взаємодоповнюючих фізичних та фізико-хімічних методів – іонохроматографічного, спектрофотометричного, індуктивно-зв'язаної плазми з мас-спектрометрією тощо.

**У другому розділі** наведено характеристики об'єктів дослідження, описані методи дослідження та вміщено схеми газової екстракції летких сполук з їх хемілюмінесцентним детектуванням та твердофазно-фотометричного визначення ключових компонентів. Обгрунтовано вибір зазначених токсикантів, як предмету дослідження, наведено формули для оцінки достовірності результатів експериментів, методи статистичної обробки результатів. Викладено обрані, розроблені вперше або модернізовані методики визначення бромат-, бромід-, йодид- та йодат-іонів, які застосовувалися для моніторингу вод різних регіонів України.

**Третій розділ** присвячений вивченню можливості покращення визначення мікрокількостей бромат-іонів у водах із застосуванням спектроскопії дифузного відбиття. Спектроскопія дифузного відбиття для визначення бромат-іонів у водах раніше не застосовувалась. Однією з найбільш чутливих фотометричних реакцій для визначення броматів є реакція з фуксином. Межа виявлення бромат-іонів при відновленні кольору попередньо знебарвленого реактиву броматом становить  $1 \text{ мкг/дм}^3$ . Оскільки фуксин є катіонним барвником трифенілметанового ряду, можна очікувати, що даний реагент буде утворювати стійкі іонні асоціати з аніонною поверхнево-активною речовиною (АПАР), зокрема, додецилсульфатом натрію (ДДС), останні можна виділити на фільтрі у вигляді забарвленого тонкого шару і виміряти ступінь світлості  $R$  (чи відсоток потемніння  $100-R$ ) цього шару. Досліди показали, що  $(100-R)$  зростає з підвищенням концентрації бромат-іонів у пробі.

Було досліджено вплив концентрації ДДС на відсоток потемніння одержуваних на фільтрі забарвлених плям. Встановлено, що для досягнення максимального потемніння концентрату на фільтрі достатньо створити у розчині концентрацію ДДС натрію  $5 \text{ мг/дм}^3$ .

Вивчена залежність відсотка потемніння забарвлених концентратів іонного асоціату фуксин основний - ДДС від типу і розміру пор мембранних фільтрів, яка представлена на рис. 1. Найкращими для сорбції іонного асоціату виявилися нітроцелюлозні фільтри.

З рис. 1 видно, що найбільша різниця між значеннями потемніння плям холостого досліду і проб з концентрацією бромату  $10 \text{ мкг/дм}^3$  спостерігається для нітроцелюлозних фільтрів з діаметром пор  $0,5-0,7 \text{ мкм}$ . Тому в подальшому користувалися нітроцелюлозними фільтрами з діаметром пор  $0,65 \text{ мкм}$ .

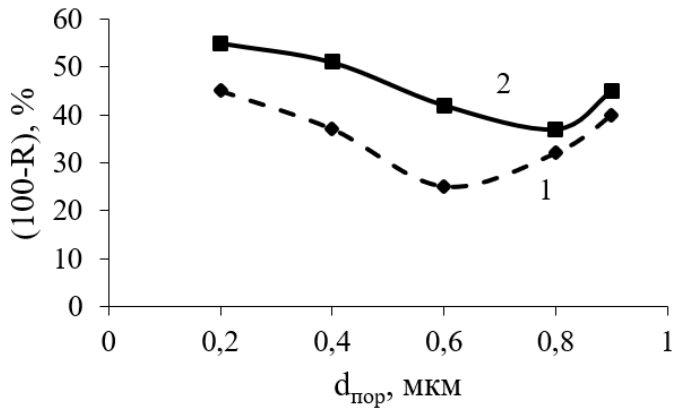


Рисунок 1 – Залежність відсотка потемніння забарвлених плям від розміру пор нітроцелюлозних мембранних фільтрів: 1 – холостий дослід, 2 –  $C_{\text{бромату}} 10 \text{ мкг/дм}^3$

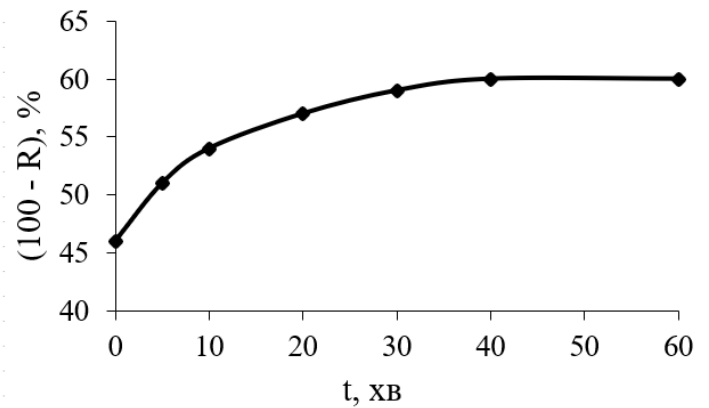


Рисунок 2 – Залежність відсотка потемніння від часу витримки розчинів перед фільтруванням

Залежність величини  $(100-R)$  від часу витримки розчинів перед фільтруванням представлена на рис. 2. Видно, що для отримання максимального потемніння забарвлених плям пробу з реагентами слід витримувати 40 хв.

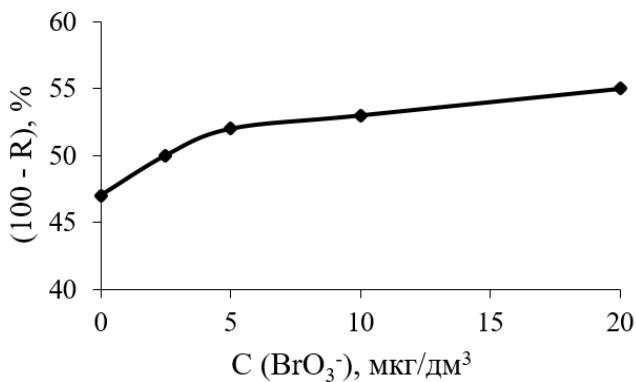


Рисунок 3 – Градувальний графік визначення броматів (деіонована вода):  $V_{\text{проби}} 100 \text{ см}^3$

Градувальний графік визначення бромат-іонів по вимірюванню потемніння забарвлених плям на фільтрах представлений на рис. 3. Межа виявлення броматів за  $3\sigma$ -критерієм становить  $0,5 \text{ мкг/дм}^3$ , тобто в два рази нижча, ніж у відомого фотометричного методу, а верхня межа визначуваних концентрацій становить  $20 \text{ мкг/дм}^3$ .

Перевірено заважаючий вплив ряду катіонів та аніонів на визначення бромат-іонів. З'ясовано, що визначенню бромату не заважають  $1000 \text{ мкг/дм}^3$  йодату,  $100 \text{ мкг/дм}^3$  нітриту,  $50 \text{ мг/дм}^3$  магнію,  $100 \text{ мг/дм}^3$  кальцію,  $0,02 \text{ мг/дм}^3$  міді,  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  цинку,  $100 \text{ мкг/дм}^3$  йодиду,  $50 \text{ мкг/дм}^3$  хлораміну Б. Не заважають також хлорид-, сульфат-іони на рівні  $1 \text{ г/дм}^3$ , нітрат-, фосфат-, бромід-, фторид-іони – на рівні  $100 \text{ мг/дм}^3$ , хлорат-іони – на рівні  $1 \text{ мг/дм}^3$ , що не перевищує значень, типових для питних вод. Вплив катіонів (Ca, Mg, Zn, Cu) усувається попереднім пропусканням проби через сильнокислотний катіоніт в Na-формі, вплив хлорамінів в разі їх присутності у концентраціях вище  $50 \text{ мкг/дм}^3$  – кип'ятінням проби протягом 5–7 хв.



Проведено аналіз бутильованих вод на вміст бромат-іонів запропонованим і для порівняння – стандартним хемілюмінесцентним (за ДСТУ 7148:2010) методами. Результати наведені в табл. 1. Видно, що добавки броматів у досліджених водах відкриваються на 98–105% і вміст броматів у цих водах, за винятком дослідної партії води «Еталон», не перевищує гранично допустимої концентрації.

Таблиця 1 – Результати аналізу вод на вміст бромат-іонів

Вода	Введено $\text{BrO}_3^-$ , $\text{мкг/дм}^3$	Знайдено $\text{BrO}_3^-$ , $\text{мкг/дм}^3$			
		Запропонованим методом	$S_r$	Стандартним методом	$S_r$
Evian	0	< 0,5	-	< 2	-
	5	4,8±0,2	0,04	4,3± 0,2	0,06
	10	9,9±0,2	0,03	10,1±0,2	0,04
Премія	0	8,7±0,3	0,04	8,9±0,3	0,08
	5	13,7±0,3	0,03	14,1±0,3	0,06
	10	18,6±0,3	0,02	19,3±0,3	0,06
Еко	0	9,5±0,2	0,04	9,4±0,2	0,05
	5	14,4±0,3	0,03	14,4±0,3	0,04
	10	19,5±0,4	0,02	19,3±0,5	0,03
Еталон, дослідна партія	0	122 ± 7	0,01	124± 9	0,02
	5	127± 7	0,01	128± 9	0,02
	10	133± 7	0,01	130± 9	0,02

Таким чином, проведеними дослідженнями продемонстровано, що аналізу не заважають компоненти, які зазвичай впливають на визначення броматів іншими часто вживаними методами, такі, як хлорид-, хлорат-іони, хлораміни та ін. Запропонований метод дозволяє контролювати вміст броматів у водах на рівні і нижче їх ГДК.

**Четвертий розділ** присвячено пошуку найбільш придатних для моніторингу великих масивів проб методів визначення бромід-іонів у водах, включаючи модернізацію існуючих методик. З цією метою випробувано застосування спектроскопії дифузного відбиття та відомих фотометричних реагентів – флуоресцеїну, фуксину, фенолового червоного, а також використання обробки паперових фільтрів іонами срібла.

*Визначення бромід-іонів у водах методом RGB-кольорометрії з використанням флуоресцеїну.* Досліджено бромовання флуоресцеїну з утворенням еозину та подальше концентрування забарвленого продукту у вигляді іонного асоціату еозину з катіонною поверхнево-активною речовиною (КПАР), з'ясовано умови концентрування цієї аналітичної форми на мембранних фільтрах у вигляді тонкого шару та детектування методом RGB-кольорометрії з вимірюванням R поверхні фільтрів як аналітичного сигналу. Замість хлораміну Т в якості окисника використаний гіпохлорит натрію при рН 9,0, як більш ефективний окислювач бромиду до гіпоброміту. Для більш повного концентрування еозину на фільтрах до розчину додавали КПАР - етоній. Відомо, що при бромованні жовто-зеленого розчину флуоресцеїну утворюється рожево-червоний еозин. Еозин легко сорбується на різних

поверхнях у вигляді іонної пари з КПАР. Досліди показали, що при застосуванні модифікованої методики з отриманням еозину, його іонного асоціату з етонієм і фільтруванням забарвлених розчинів через нітроцелюлозні мембранні фільтри інтенсивність забарвлення отриманих плям зростає пропорційно вмісту бромід-іонів у пробі. Вивчена залежність світлості забарвлених плям від розміру пор мембранних фільтрів. Результати представлені на рис. 4. Оптимальним виявився розмір пор 0,40-0,60 мкм. Через фільтри з розміром пор 0,2 мкм фільтрування розчинів було занадто тривалим.

Вивчено вплив концентрації етонію на величину світлості забарвлених концентратів. Результати представлені на рис. 5.

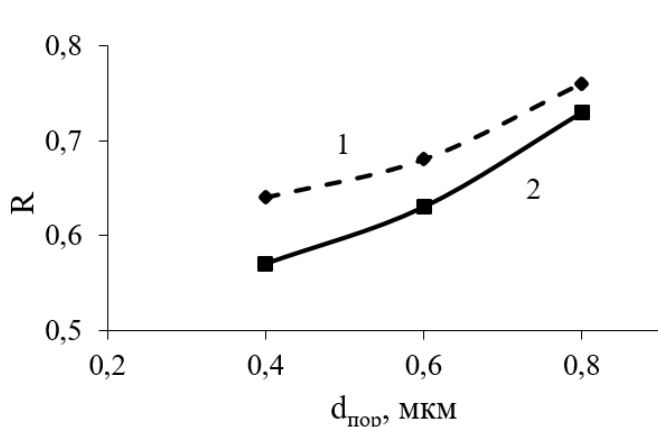


Рисунок 4 – Залежність світлості концентратів від розміру пор фільтрів: 1 – контрольна проба, 2 – 80 мкг/дм<sup>3</sup> Вг.  $C_{\text{етонію}} 100$  мкг/дм<sup>3</sup>,  $V_{\text{проби}} 250$  см<sup>3</sup>

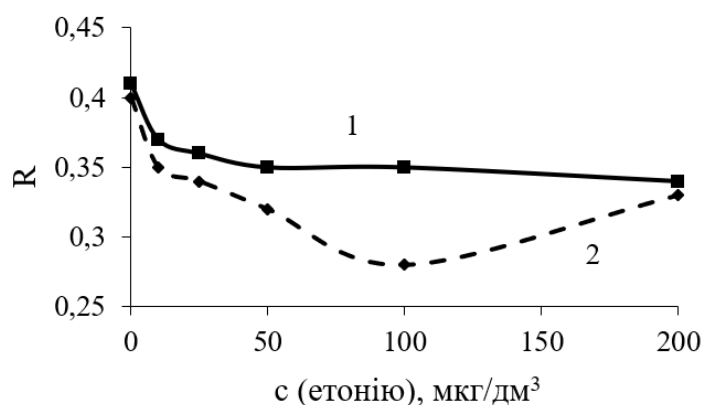


Рисунок 5 – Залежність світлості забарвлених плям від концентрації етонію: 1 – контрольна проба, 2 – 80 мкг/дм<sup>3</sup> Вг.  $V_{\text{проби}} 100$  см<sup>3</sup>

Видно, що оптимальною концентрацією КПАР є 100 мкг/дм<sup>3</sup>. Рівняння градуувального графіка для визначення бромідів має вигляд:  $y = (0.0013 \pm 0.0001)x + (0.002 \pm 0.005)$ ;  $r^2 = 0,97$ ;  $n = 3$ , де  $y$  – величина  $(1-R)$  забарвленої плями за вирахуванням значення холостого досліду;  $x$  – концентрація бромід-іонів в мкг/дм<sup>3</sup>;  $r$  – коефіцієнт кореляції,  $n$  – число паралельних дослідів. Інтервал лінійності градуувального графіка 20-80 мкг/дм<sup>3</sup>. Тривалість аналізу – 25 хв. Межа виявлення, розрахована за 3 $\sigma$ -критерієм, становить 10 мкг/дм<sup>3</sup> бромідів, а межа визначення, розрахована за 10 $\sigma$ -критерієм – 20 мкг/дм<sup>3</sup>. Така межа виявлення бромід-іонів задовольняє вимогам, що ставляться до аналізу питних вод. Вивчено вплив сторонніх іонів на визначення бромідів з використанням флуоресцеїну в запропонованій модифікації. Показано, що хлорид-іони не заважають до концентрації 500 мг/дм<sup>3</sup>, тіоціанат-іони заважають кількісно, але в більшості питних вод їх вмістом можна знехтувати. Йодид-іони заважають у рівних з бромід-іонами кількостях.

Проведено аналіз артезіанських вод на вміст бромід-іонів запропонованою і для порівняння – стандартною фотометричною методикою, яка передбачає концентрування бромідів на іонообмінній смолі, елюювання та визначення в елюаті з реагентом феноловим червоним. Результати аналізів наведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Результати визначення бромід-іонів у підземних водах (n = 5, P = 0,95)

Вода	Знайдено Br <sup>-</sup> , мкг/дм <sup>3</sup> за методиками	
	Запропонованою з флуоресцеїном	Стандартною
Артезіанська 1	1260±110	1245±120
Артезіанська 2	200±30	205±34
Артезіанська 3	1660±121	1630±140
Артезіанська 4	1240±105	1270±115

Вміст бромід-іонів в проаналізованих артезіанських водах у більшості випадків перевищував ГДК для джерел питного водопостачання. Запропонована методика є більш експресною і дешевшою, ніж більшість інших відомих фотометричних методик. Недолік методики – низька відтворюваність результатів при аналізі малих концентрацій (менше 100 мкг/дм<sup>3</sup>).

Застосування фуксину основного для визначення бромід-іонів у водах методом RGB-кольориметрії. Методика базується на окисненні бромиду до брому хлораміном Т, концентруванні бромпохідного фуксину основного на мембранних фільтрах і вимірюванні відсотка потемніння отриманих забарвлених концентратів у тонкому шарі. При введенні розчину фуксину основного в підкислену пробу барвник переходить у жовтуватого відтінку лейко-форму, яка при появі слідів бромиду в розчині перетворюється на важкорозчинний тетрабромфуксин червоного кольору, який концентрують у вигляді тонкого шару на нітроцелюлозних мембранних фільтрах при фільтруванні через них досліджуваних проб. Оптимальний розмір пор становить 0,3-

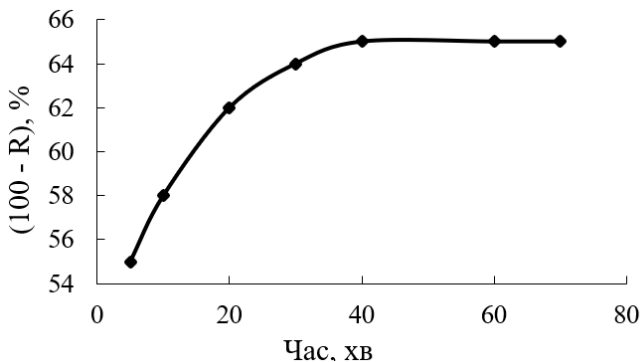
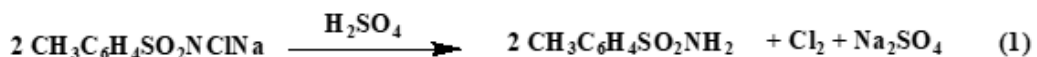
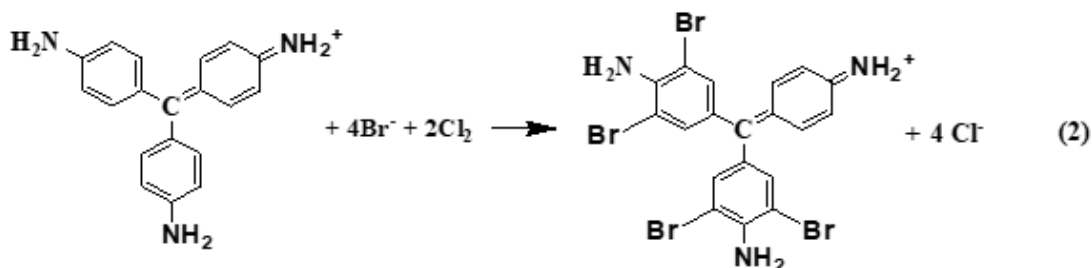


Рисунок 6 – Залежність відсотка потемніння мембранних фільтрів від тривалості витримки проб

0,5 мкм. Досліджено вплив тривалості витримання проб з реагентами на світлість мембранних фільтрів (рис. 6). Видно, що стійке забарвлення досягається протягом 40 хв. Оптимальні умови проведення реакції: кислотність – 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, концентрація фуксину основного – 1×10<sup>-5</sup> М. Для окиснення бромід-іонів необхідний не менш ніж двократний і не більш ніж 20-кратний порівняно зі стехіометричним надлишок хлораміну Т, оскільки при недостатній концентрації хлораміну окиснення Br<sup>-</sup> може бути неповним, а при надмірному його вмісті мають місце побічні редокс-реакції. Сполука, що утворюється, стійка у розчині і на поверхні фільтрів не менше доби.

Рівняння реакцій, які мають місце, можна представити наступним чином:





Перше рівняння є реакцією гідролізу хлораміну Т в сірчаноокислому середовищі, друге – реакцією бромовання фуксину основного.

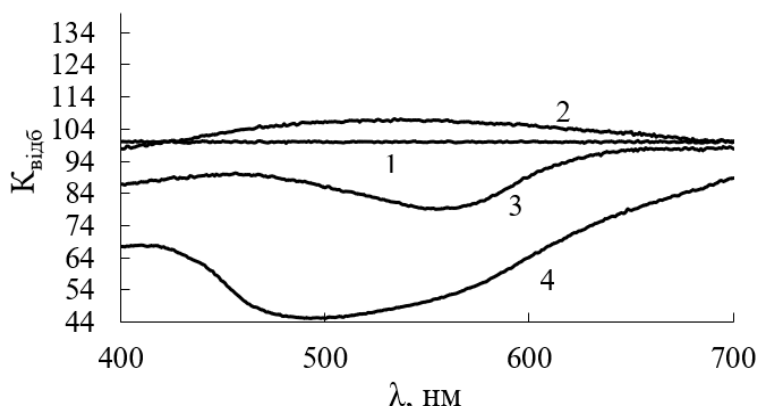


Рисунок 7 – Спектри відбиття: 1 – нульова лінія, 2 – паперового фільтра, 3 – тетрабромфуксину на паперовому фільтрі ( $\text{C}(\text{Br}^-)$  1 мг/дм<sup>3</sup>), 4 – тетрайодфуксину на паперовому фільтрі ( $\text{C}(\text{I}^-)$  10 мг/дм<sup>3</sup>)

інтервалі концентрацій 10–1000 мкг/дм<sup>3</sup> має вигляд:  $y = (0,105 \pm 0,001)x + (0,96 \pm 0,04)$ ,  $r^2 = 0,98$ ;  $n = 3$ , де  $y$  – відсоток потемніння забарвлених плям,  $x$  – концентрація бромід-іонів, мкг/дм<sup>3</sup>,  $r$  – коефіцієнт кореляції,  $n$  – число паралельних дослідів. Межа виявлення, розрахована за  $3\sigma$ -критерієм, становить 10 мкг/дм<sup>3</sup>, межа визначення, розрахована за  $10\sigma$ -критерієм, – 20 мкг/дм<sup>3</sup>. Тривалість визначення бромід-іонів в окремій пробі води становить 45 хв, а в серії з шести проб тривалість одного визначення скорочується до 8 хв. Хлорид-іони не заважають при 120-кратних надлишках по відношенню до бромід-іонів, а йодид-іони – при рівних з бромідами кількостях. З огляду на те, що зазвичай в природних водах бромідів приблизно на 2 порядки більше, ніж йодидів, методику можна використовувати для аналізу таких вод. Іони йодату і хлорату не заважають аналізу. Не заважають визначенню іони металів  $\text{Ag}(\text{I})$ ,  $\text{Hg}(\text{II})$  при концентраціях  $\sim 50$  мкг/дм<sup>3</sup>,  $\text{Fe}(\text{II}) < 1000$  мкг/дм<sup>3</sup> і  $\text{Mn}(\text{II}) < 2$  мкг/дм<sup>3</sup>, останні видаляють пропусканням розчину через колонку з катіонітом.

Проаналізовано підземні води ряду областей України на вміст бромід-іонів розробленою методикою з фуксином і для порівняння – стандартною іонохроматографічною методикою з кондуктометричним детектуванням (табл. 3).

Отримано спектри дифузного відбиття тетрабромфуксину і тетрайодфуксину на спектрофотометрі Shimadzu 2450 (рис. 7). Щоб уникнути накладання спектрів, концентрацію йодид-іонів взято в 10 разів більшу, ніж бромід-іонів.

Зіставлення спектрів показує, що, незважаючи на деяке розходження мінімумів відбиття, визначення бромідів у присутності переважаючих кількостей йодидів утруднене.

Отримано градувальний графік для визначення іонів  $\text{Br}^-$ , рівняння градувального графіка в

Таблиця 3 – Результати аналізу вод на вміст бромід-іонів ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Артезіанська вода*, область	Знайдено $\text{Br}^-$ , $\text{мг/дм}^3$ , за методиками	
	Розробленою з фуксином	Стандартною
Полтавська	$0,50 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,04$
Херсонська	$0,86 \pm 0,08$	$0,89 \pm 0,07$
Дніпропетровська	$0,66 \pm 0,07$	$0,65 \pm 0,07$
Київська	$0,21 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,03$

\* Концентрація хлорид-іонів у водах була в межах  $50\text{--}80 \text{ мг/дм}^3$ , мангану (II) –  $0,3\text{--}4,0 \text{ мкг/дм}^3$  і йодид-іонів –  $2\text{--}5 \text{ мкг/дм}^3$ .

З табл. 3 видно, що результати добре корелюють між собою в межах похибки досліду. Методика може застосовуватися в польових умовах при використанні шприців з насадками для фільтрування забарвлених проб на місці їх відбору і стандартної колірної шкали порівняння, створеної заздалегідь за допомогою кольорового принтера. Як вказувалося вище, визначенню броміду заважають вже 120-кратні надлишки хлорид-іонів, що обмежує можливості застосування методу аналізом лише маломінералізованих вод.

Визначення бромідів спектроскопією дифузного відбиття з реагентом феноловим червоним (ФЧ). З метою зниження межі виявлення (МВ) на броміди цей варіант методики випробуваний нами для вивчення можливості виділення і подальшого визначення утворюваного бромфенолового синього (БФС) на фільтрах різної природи і поруватості методом спектроскопії дифузного відбиття. Випробувано підхід, який базується на бромованні барвника ФЧ, але замість вимірювання оптичної густини розчинів реєстрували спектри дифузного відбиття забарвлених концентратів у тонкому шарі, таку методику доцільно використовувати в аналізі великих масивів проб і також для моніторингу об'єктів довкілля.

Застосування мембранних фільтрів для виділення БФС як у вільному вигляді, так і у вигляді іонних асоціатів з КПАР, виявилось неможливим з огляду на те, що разом з БФС сорбувався і надлишок ФЧ, через це різниця між забарвленням точок шкали і точки холостого досліду була незначною. Співставлено виділення БФС на різних паперових фільтрах: Filtrak № 388 (пори 12-15 мкм), № 389 (пори 8-12 мкм), № 391 (пори 2-3 мкм), № 392 (пори 5-8 мкм) і № 393 (пори 1-2 мкм). Найбільш селективно і повно сорбція БФС відбувається на фільтрах Filtrak № 392, які забезпечують низьке значення холостого досліду і фільтрування протягом приблизно 5 хв, ці фільтри використовували у подальших дослідженнях. Пропускання розчинів через фільтри Filtrak № 393 займало надто довгий час, а на фільтрах Filtrak № 388 і № 389 БФС затримувався набагато слабше внаслідок високої швидкості фільтрування. Оптимальна концентрація ФЧ, що забезпечує повне зв'язування виділеного броміду і одночасно мінімальне значення холостого досліду, становить  $(1\text{--}2) \times 10^{-6} \text{ М}$ . Період розвитку забарвлення – від 5 до 15 хв.

Вивчено оптимальне рН окиснення броміду до броміду і бромовання ФЧ з концентруванням продуктів реакції на паперових фільтрах в інтервалі рН 4,6-5,4 із застосуванням ацетатних буферних розчинів. Результати представлені на рис. 8.

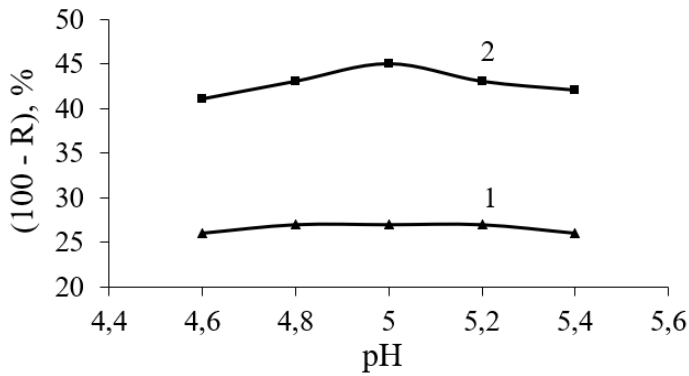


Рисунок 8 – Залежність інтенсивності хлораміном Т відбувається менш повно. забарвлення плям, отриманих при Розширення досліджуваного інтервалу фільтруванні бромідвмісних розчинів, від рН до 9,0 не привело до покращення рН: 1– контрольна проба, 2 –  $C(\text{Br}^-)$  = аналітичних характеристик через осадження на фільтрах суміші БФС і надлишку ФЧ.

БФС при рН 5,0 у розчині знаходиться переважно у вигляді діаніона синього кольору (рН переходу забарвлення 3,0-4,6), а ФЧ – у вигляді моноаніона жовтого кольору (рН переходу забарвлення 6,8-8,2). Оскільки поверхня целюлозних фільтрів при рН 5,0 заряджена негативно (ізоелектрична точка нативної целюлози відповідає рН 2,7), то внаслідок електростатичного відштовхування БФС, а також ФЧ не повинні ефективно сорбуватися на такій поверхні під час фільтрування. Однак внаслідок того, що БФС більш гідрофобний, ніж ФЧ, він сорбується ефективніше, ніж ФЧ. Відомо, що 25% поверхні нативної целюлози мають гідрофобні властивості, і ця поверхня ефективно сорбує БФС за рахунок гідрофобних взаємодій.

Спектри дифузного відбиття БФС на фільтрах при різних концентраціях бромідів у водному розчині представлені на рис. 9, а градувальний графік, отриманий при обробці спектрів відбиття за формулою Кубелки-Мунка  $F = (1 - K_{\text{відб}})^2 / 2K_{\text{відб}}$ , де  $K_{\text{відб}}$  – коефіцієнт дифузного відбиття – на рис. 10.

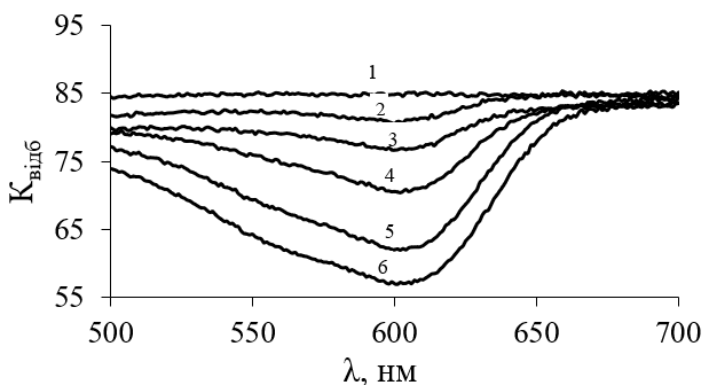


Рисунок 9 – Спектри дифузного відбиття бромфенолового синього на паперових фільтрах Filtrak № 392 при  $C(\text{Br}^-)$ : 1 – 0, 2 – 5, 3 – 20, 4 – 100, 5 – 200, 6 – 500  $\text{мкг/дм}^3$ .  $V_{\text{проби}} 80 \text{ см}^3$ , рН = 5,0,  $C_{\text{БФС}} 1,68 \times 10^{-6} \text{ М}$

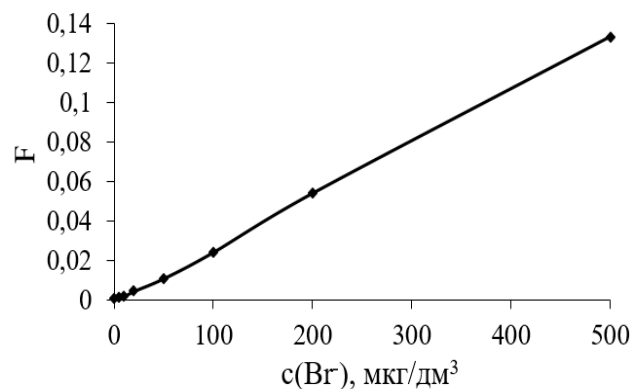


Рисунок 10 – Градувальний графік для визначення бромідів: залежність функції Кубелки-Мунка F від концентрації бромід-іонів в оптимальних умовах визначення

Рівняння градувального графіка має вигляд:  $y = (2,68 \pm 0,02) \times 10^{-4}x - (7,31 \pm 5,69) \times 10^{-4}$  ( $r = 0,999$ ), де  $x$  – концентрація бромід-іонів,  $\text{мкг/дм}^3$ ,  $y$  – функція Кубелки-Мунка,  $r$  – коефіцієнт кореляції. Межа виявлення бромідів за  $3\sigma$ -критерієм склала  $5 \text{ мкг/дм}^3$ , межа визначення за  $10\sigma$ -критерієм –  $20 \text{ мкг/дм}^3$ . Інтервал лінійності градувального графіка  $50\text{--}500 \text{ мкг/дм}^3$ . Вивчено заважаючий вплив різних компонентів вод на визначення  $100 \text{ мкг/дм}^3$  бромід-іонів з ФЧ: не заважають  $1 \text{ мг/дм}^3$   $\text{Cu(II)}$ ,  $1 \text{ мг/дм}^3$   $\text{Zn(II)}$ ,  $0,005 \text{ мг/дм}^3$   $\text{Fe(III)}$ ,  $0,005 \text{ мг/дм}^3$   $\text{U(VI)}$ ,  $2,5 \text{ мг/дм}^3$   $\text{Fe(II)}$ ,  $1 \text{ мг/дм}^3$   $\text{Mn(II)}$ ,  $100 \text{ мг/дм}^3$   $\text{Ca}^{2+}$  і стільки ж  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $1,5 \text{ мг/дм}^3$   $\text{F}^-$ ,  $6 \text{ мг/дм}^3$   $\text{NO}_2^-$ ,  $300 \text{ мг/дм}^3$   $\text{NO}_3^-$ ,  $10 \text{ г/дм}^3$   $\text{Cl}^-$ ,  $2 \text{ г/дм}^3$   $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $10 \text{ мкг/дм}^3$   $\text{S}^{2-}$ ,  $10 \text{ мкг/дм}^3$   $\text{I}^-$ ,  $50 \text{ мг/дм}^3$   $\text{HCO}_3^-$ . Заважаючий вплив  $\text{HCO}_3^-$  усувається підкисленням проб розведеною  $\text{HCl}$  до  $\text{pH} \sim 4,6$ , вплив катіонів, в т.ч.  $\text{U(VI)}$  – попереднім пропусканням підкисленої до  $\text{pH} 3,0$  проби через колонку з катіонітом. Визначенню бромідів також заважають органічні речовини, що зв'язують елементний бром, який виділяється в ході реакції з хлораміном Т. Їх усувають попереднім пропусканням проби через колонку, заповнену поруватим полімерним сорбентом типу Supelclean LC-18.

У поверхневій воді Дніпропетровської обл. після вказаної пробопідготовки було знайдено  $975 \text{ мкг/дм}^3$  бромиду, в підземній –  $630 \text{ мкг/дм}^3$ , ці результати добре узгоджуються з результатами, отриманими методом ICP-MS. Враховуючи те, що у природних водах бром знаходиться виключно у вигляді бромідів, застосування методу ICP-MS для контролю бромід-іонів у цих водах є цілком прийнятним.

Проведено контроль питних фасованих вод на вміст бромідів і броматів розробленими нами методами з використанням дифузного відбиття: броматів – з фуксином основним, бромідів – з феноловим червоним, і для порівняння – на загальний бром методом ICP-MS (табл. 4).

Таблиця 4 – Контроль вмісту броматів та бромідів у бутильованих водах ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Вода	Знайдено методом, $\text{мкг/дм}^3$		
	$\text{Br}^-$ запропонованим з ФЧ	$\text{BrO}_3^-$ запропонованим	$\text{Br}_{\text{загальн.}}$ ICP-MS
Миргородська лагідна	$125,0 \pm 7,0$	$68,0 \pm 4,0$	168,0
Моршинська	$135,0 \pm 8,0$	$< 0,5$	136,0
Воп Aqua	$475,0 \pm 14,0$	$22,0 \pm 2,0$	490,0
Прото Марка	$65,0 \pm 6,0$	$6,0 \pm 1,0$	70,0
Аква Мінерале	$14,0 \pm 3,0$	$< 0,5$	12,0
«Чиста вода»	$11,0 \pm 0,5$	$< 0,5$	$< 12,0$
«Райське джерело»	$7,8 \pm 0,6$	$< 0,5$	$< 12,0$
«Природне джерело», дослідна партія	$130,0 \pm 8,0$	$68,0 \pm 4,0$	173,0
«Слобідська»	$8,9 \pm 1,1$	$< 0,5$	-

При підготовці питної води, в тому числі і бутильованих вод, обов'язковим є проведення процесу дезінфекції. Одним з кращих дезінфектантів вважається озон, дещо слабшим окисником-дезінфектантом є хлор. При цьому використання кожного з них призводить до шкідливих побічних процесів. Застосування озону призводить до утворення вільних радикалів, а також токсичних броматів. Залучення хлорування призводить, крім того, до утворення низки токсичних хлорорганічних сполук. Бутильовані води не хлорують, щоб уникнути неприємного запаху хлору. Для деяких фасованих вод застосовують озонування, для інших – обробку сполуками срібла або насичення вуглекислим газом. З табл. 4 видно, що в дослідній партії води «Природне джерело», що містить підвищені кількості бромідів ( $130 \text{ мкг/дм}^3$ ), після водопідготовки, яка включала обробку озоном, концентрація броматів більш, ніж у 6 разів перевищувала ГДК. У той же час в водах, що не піддавалися озонуванню (наприклад, «Моршинська»), бромати не виявлені. У зв'язку з цим процес озонування для знезараження природних вод, що містять значні кількості бромідів, не може бути рекомендований. Більш доцільно для їх консервації та дезінфекції проводити обробку вуглекислим газом. Придатність розроблених методик продемонстровано також аналізом річкових, підземних та мінеральних вод. Так, у воді р. Жовтої (Дніпропетровська обл.) запропонованою методикою знайдено  $0,63 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Br}^-$ , у підземних водах м. Жовті Води –  $0,55 \text{ мкг/дм}^3$ , м. Дніпро –  $1,0 \text{ мкг/дм}^3$ , у мінеральних: Боржомі –  $2,1 \text{ мкг/дм}^3$ , Поляна Купель –  $0,887 \text{ мкг/дм}^3$ , Шаянська –  $0,275 \text{ мкг/дм}^3$ , ці цифри добре узгоджуються з даними референтного іонохроматографічного методу.

*Індикаторний папір для визначення бромід-іонів спектроскопією дифузного відбиття.* Бромід срібла має надзвичайно низький добуток розчинності, тому фільтри, імпрегновані солями срібла, здатні сорбувати на собі бромід-іони з водного розчину. Досліджено можливості застосування паперових фільтрів, просочених нітратом срібла, для визначення бромід-іонів у водах фотометричним методом із застосуванням спектроскопії дифузного відбиття. Ізоелектрична точка нативної целюлози відповідає рН 2,7. Поверхня нативної целюлози в нейтральному водному середовищі заряджена негативно, що заважає адсорбції на ній речовин аніонної природи. Проте катіони, зокрема  $\text{Ag}^+$  з розчину  $\text{AgNO}_3$ , на ній сорбуються ефективно. Тому паперові фільтри, просочені нейтральним розчином нітрату срібла, містять достатньо іонів срібла для кількісної сорбції іонів галогенідів. Оскільки відомо, що галогеніди срібла мають низьку розчинність, а саме для  $\text{AgCl}$  добуток розчинності становить  $1,78 \times 10^{-10}$ , для  $\text{AgBr}$  –  $5,3 \times 10^{-13}$ , для  $\text{AgI}$  –  $8,3 \times 10^{-17}$ , то за наявності відповідних аніонів в аналізованому розчині, що фільтрується через паперовий фільтр, модифікований іонами срібла, на фільтрі спочатку утворюється шар нерозчинного осаду галогенідів срібла, який далі поступово змивається потоком проби. Фільтрування проби, яка не містить галогенідів (дистильованої води), не призводить до змивання срібла у вигляді колоїдних часточок хлориду срібла з фільтра, і при витримці такого фільтра на денному світлі на фільтрі проявляється сіро-коричнє забарвлення через часткове відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  до металічного срібла. При витримці фільтрів, через які фільтрувалися проби галогенід-іонів, фон ефективної зони фільтрування стає світлішим: для хлоридів він білого кольору, для бромідів – блакитного, для йодидів – жовтуватого. Спектри дифузного відбиття для



всіх трьох галогенідів частково перекриваються, тому кількісне визначення броміду в присутності макрокомпоненту природних вод хлориду є утрудненим. Впливом йодиду як мікрокомпонента у більшості вод можна знехтувати. Оптимальний об'єм проби для фільтрування – 20 см<sup>3</sup>, швидкість фільтрування – 5 см<sup>3</sup>/хв, інтервал рН 4,0–8,5. Оптимальна довжина хвилі для детектування бромід-іонів методом дифузного відбиття становить 420 нм. Межа виявлення бромідів у пробах, що пропускаються через фільтри, просочені нітратом срібла, становить 20 мкг/дм<sup>3</sup>. Рівень заважаючого впливу хлорид-іонів становить менше 1 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 11).

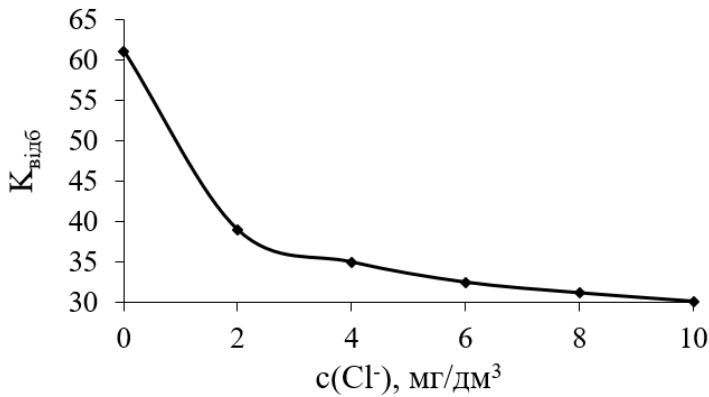


Рисунок 11 – Вплив  $\text{Cl}^-$ -іонів на коефіцієнт відбиття індикаторних паперів, просочених  $\text{AgNO}_3$ :  $V_{\text{проби}} = 20 \text{ см}^3$ ,  $C(\text{Br}^-) = 100 \text{ мкг/дм}^3$

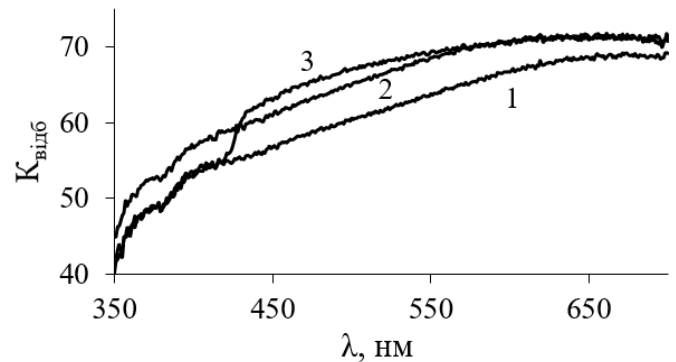


Рисунок 12 – Спектри дифузного відбиття на фільтрі, імпрегнованому  $\text{AgCl}$ : 1 –  $\text{Cl}^-$ , 2 –  $\text{Br}^-$ , 3 –  $\text{I}^-$ .  $C(\text{Cl}^-) = C(\text{Br}^-) = C(\text{I}^-)$  у розчині, що фільтрується –  $100 \text{ мкг/дм}^3$ ,  $V_{\text{проби}} 20 \text{ см}^3$

Через заважаючий вплив хлорид-іонів у такому варіанті потрібним є попереднє розділення галогенід-іонів у пробах, або застосування надлишку  $\text{Cl}^-$ -іонів на фільтрах. Нами проведено імпрегнування паперових фільтрів часточками малорозчинного  $\text{AgCl}$ . Для цього папір спочатку замочували в 0,006 М розчині  $\text{AgNO}_3$  та висушували за допомогою тепловентилятора при 50°C, далі замочували в 0,01 М розчині  $\text{KCl}$  і знову висушували протягом 2 хв. Таким чином отримували фільтрувальний папір, імпрегнований  $\text{AgCl}$ . Завдяки меншому добутку розчинності  $\text{AgBr}$  та  $\text{AgI}$  порівняно з  $\text{AgCl}$  при фільтруванні проб води, що містять броміди та йодиди, через такі функціоналізовані фільтри, ці аніони сорбуються поверхнею фільтра і заміщують хлорид у сполуці зі сріблом. Фільтрування проб води, що містить хлориди, броміди або йодиди, через паперовий фільтр, модифікований  $\text{AgNO}_3$  та  $\text{KCl}$ , приводить до зміни забарвлення фільтра: при фільтруванні води з хлоридом – з білого на сірий (внаслідок відновлення срібла до нульового ступеня окиснення у сполуці  $\text{AgCl}$ ), з бромідом – на блакитний, з йодидом – на блідо-жовтуватий. Спектри дифузного відбиття світла від поверхні цих фільтрів представлені на рис. 12. Видно, що найбільша різниця у відбитті світла концентратами хлоридів, як макрокомпонентів вод, та визначуваних у воді бромідів спостерігається при довжині хвилі 418 нм.

Спектри дифузного відбиття забарвлених індикаторних паперів, що містять різні кількості бромід-іонів, наведені на рис. 13.

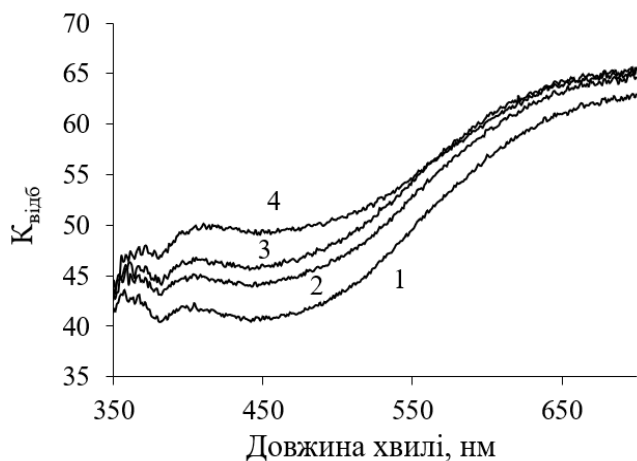


Рисунок 13 – Спектри дифузного відбиття індикаторних паперів, що містять різні кількості  $\text{Br}^-$ -іонів: 1 – 0, 2 – 50, 3 – 200, 4 – 1000  $\text{мкг/дм}^3$ .  $V_{\text{проби}} 10 \text{ см}^3$

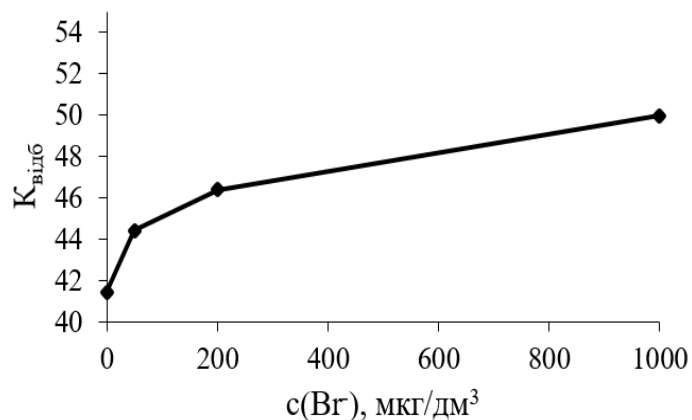


Рисунок 14 – Залежність коефіцієнта відбиття забарвлених фільтрів від концентрації бромід-іонів:  $V_{\text{проби}} 10 \text{ см}^3$ ,  $\lambda = 418 \text{ нм}$

За оптимальних умов величина коефіцієнта дифузного відбиття пропорційна концентрації бромід-іонів у межах  $0,05\text{--}1,0 \text{ мг/дм}^3$ . Залежність коефіцієнта відбиття забарвлених фільтрів від концентрації бромід-іонів при оптимальній кислотності розчину (рН 3–8) наведена на рис. 14.

Визначенню бромідів з індикаторним папером, імпрегнованим  $\text{AgCl}$ , не заважають 2000-кратні надлишки фосфатів, селенітів, хлоридів, сульфідів, лужних металів, сульфатів, нітратів, фторидів, кальцію, магнію, заліза (III), алюмінію, хрому (VI), 200-кратні – хрому (III), заліза (II), нітритів, 60-кратні – карбонатів, мангану (II). Не заважають також до  $2 \text{ мг/дм}^3$  активного хлору та органічні речовини, присутні у природних водах (біологічне поглинання кисню до  $150 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ ). Визначенню заважають йодиди та сульфідів, але оскільки їх концентрація у природних водах зазвичай приблизно на 2 порядки нижча, ніж бромідів, то їх впливом у таких водах можна знехтувати. Тривалість аналізу становить 20–30 хв. Аналіз не потребує спеціальної підготовки проб, визначення можна проводити у польових умовах, використовуючи для фільтрування шприц з насадкою-фільтроутримувачем та для реєстрації ступеня потемніння фільтрів – кишеньковий рефлектметр.

Розроблену методику застосовано для визначення бромідів у поверхневих водах Херсонської, Одеської та Закарпатської областей. У водоймі с. Макарівка (Херсонська обл.) знайдено  $660 \text{ мкг/дм}^3$  бромід-іонів, у р. Каланча Каланчацького району –  $480 \text{ мкг/дм}^3$ , у Північно-Кримському каналі –  $50 \text{ мкг/дм}^3$ , у водосховищі Каланчацького району –  $2200 \text{ мкг/дм}^3$ , в артезіанських водах м. Одеси від  $0,55$  до  $1,25 \text{ мг/дм}^3$ . В озерній, пластовій воді та воді розсолосховища Закарпатської області виявлено від  $0,77$  до  $15,2 \text{ мг/дм}^3 \text{ Br}^-$ . Як видно, деякі поверхневі води півдня України та Закарпаття характеризуються підвищеним вмістом бромід-іонів.

**Розділ 5. Моніторинг вод на вміст бромід-, йодид-, бромат- і йодат- іонів.** В цьому розділі наведено обґрунтування вибору методик для моніторингу  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  та  $\text{IO}_3^-$  у водах, детально описані обрані методики вимірювання масової концентрації

йодид-іонів та йодат-іонів у воді, визначено вплив неорганічних та органічних компонентів вод та способи його усунення, вміщено метрологічні характеристики методик, такі, як межа виявлення, робочий діапазон методики, відносна похибка вимірювань.

Проведено моніторинг питних артезіанських вод м. Києва на вміст бромід- та бромат-іонів розробленими методиками з використанням спектроскопії дифузного відбиття, а йодид- та йодат-іонів – відомими хемілюмінесцентними методиками, що застосовують газову екстракцію леткого йоду. Результати моніторингу наведених аніонів в цих водах до та після їх озонування наведені в табл. 5. Доза озону становила 1 мг/дм<sup>3</sup>, тривалість озонування складала 15 хвилин.

Таблиця 5 – Вміст бромідів, йодидів та продуктів їх окиснення (броматів, йодатів) у водах б'юветів Києва до та після їх озонування (n = 3, P = 0,95)

Адреса б'ювету	Концентрація, мкг/дм <sup>3</sup>				
	До озонування		Після озонування		
	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	2	3	4	5	6
Городецького, 8	26±5	11±3	25±5	< 0,5	15±3
Бойчука, 41	19±4	17±4	19±4	< 0,5	21±4
Києво-Печерська Лавра	< 5	< 4	< 5	< 0,5	< 1
бульвар Лесі Українки, 9	105±7	61±5	49±4	89±6	85±7
Бальзака, 65/63	490±10	96±8	216±7	439±9	129±10
Бальзака, 80	550±12	110±10	250±8	480±10	155±12
Будищанська, 9/40	550±14	112±12	249±8	480±10	161±13
Волкова, 12-а	< 5	7±2	< 5	< 0,5	10±2
Драйзера, 32	540±12	75±7	247±9	469±9	106±10
Закревського, 23	195±10	115±9	88±5	171±8	152±12
Грушевського, 2-б	486±13	92±8	224±7	420±11	114±10
Каштанова, 7	660±16	150±12	355±10	488±14	215±15
Сабурова, 3	510±10	165±14	229±7	450±8	220±15
Сабурова, 9/61	585±11	150±11	302±8	452±8	210±14
пр. Миру, 16	48±6	43±4	47±6	< 0,5	57±5
Є. Сверстюка, 4	116±9	46±5	57±4	94±7	63±6
Заслонова, 18	93±5	< 6	43±3	79±4	< 1
Героїв Дніпра, 32	248±12	94±8	135±8	181±10	131±11
Героїв Дніпра, 75	372±14	45±5	201±6	274±12	63±6
Героїв Сталінграду, 14/16	18±3	9±3	17±3	< 0,5	11±3
бульвар Дружби Народів, 8	140±10	< 6	71±5	110±8	< 1
Йорданська, 6	27±4	< 6	27±4	< 0,5	< 1
пр. Мінський, 30-а	48±6	25±4	43±5	7±2	35±5
Малиновського, 11/13	28±4	19±4	27±4	< 0,5	25±4
Малиновського, 3	111±9	46±7	62±6	79±7	64±7
пр. Оболонський, 14-б	139±12	61±5	72±8	106±9	84±7
пр. Глушкова, 63	54±6	5±1	50±5	6±2	7±1
Корчувате-1 (парк)	60±5	36±5	48±4	19±3	55±6
Новопирогівська, 33	70±8	31±4	64±7	9±2	33±4

Продовження таблиці 5

1	2	3	4	5	6
Метрологічна, 14-б	93±10	62±7	42±4	81±7	85±8
пр. Науки, 43	20±2	5±1	20±2	< 0,5	< 1
Велика Васильківська, 94	93±7	45±5	51±5	67±6	64±7
Герцена – Овруцька	130±12	80±7	65±7	104±10	96±10
Жилянська, 95	18±4	19±3	17±4	< 0,5	24±4
Парк Шевченка	95±5	54±6	41±4	85±5	77±8
Ризька – Парково-Сирецька	17±3	< 6	17±3	< 0,5	< 1
Хмельницького Б., 16-а	84±7	56±7	59±5	39±4	70±8
бульвар Вернадського, 85	79±6	17±4	58±5	32±4	25±5
Генерала Наумова, 25-27	95±10	< 6	44±4	81±7	< 1
Якуба Коласа, 25	28±3	< 6	27±3	< 0,5	< 1
пр. Георгія Гонгадзе, 9	197±14	49±5	90±10	170±12	58±6
пр. Свободи, 22-24	140±11	90±10	80±8	96±10	125±12

Слід відзначити, що бромат- і йодат-іонів у досліджених водах до озонування не було виявлено, а після проведення озонування у водах не знайдено йодиду, який під дією озону був окислений до йодату, бромід при цьому частково перетворювався на бромат. З проведених досліджень видно, що обробка води навіть незначними кількостями озону викликає повне окиснення  $I^-$  до  $IO_3^-$  і значної частини  $Br^-$  до  $BrO_3^-$ .

Результати спостережень, проведених протягом 2013–2016 рр., показали, що в абсолютній більшості артезіанських свердловин м. Києва коливання вмісту бромідів і йодидів були несуттєвими. Разом з тим відмічено, що вода глибшого Юрського горизонту містить більше бромідів і йодидів, ніж Сенюманського. У бюветах, які живляться водою з одного горизонту, вміст бромідів і йодидів залишався за період спостережень практично постійним. Це свідчить про стабільність хімічного складу артезіанської води. У бюветах, що живляться сумішшю вод з різних водоносних горизонтів, концентрація бромідів і йодидів збільшувалася або зменшувалася в 3–4 рази. Так, у свердловині по вул. Герцена концентрація броміду і йодиду час від часу змінювалася, досягаючи значень, властивих воді Юрського або Сенюманського горизонту (броміди: 110; 24; 120  $мкг/дм^3$ ; йодиди: 65, 14; 89  $мкг/дм^3$ ). У бюветі по Оболонському проспекту, 14-б, в період 2013–2015 рр. відбувалося поступове підвищення концентрації бромідів і йодидів (від 30 до 139  $мкг/дм^3$   $Br^-$  і від 5 до 61  $мкг/дм^3$   $I^-$ ), це свідчить про збільшення у воді цієї свердловини частки води Юрського горизонту. Такі води необхідно систематично контролювати на вміст бромідів і йодидів і за результатами контролю здійснювати необхідні заходи для поліпшення якості води.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішене важливе завдання екологічної безпеки – запропоновано прості, надійні і високочутливі методики контролю бромід-, бромат- і йодид-, йодат-іонів, які забезпечують їх застосування в аналітичних лабораторіях завдяки поєднанню концентрування з твердофазним фотометричним або хемілюмінесцентним детектуванням, що дозволяє проводити скринінг вказаних компонентів на рівні ГДК і нижче. Це дозволяє ефективно використовувати

запропоновані методики не тільки при моніторингу вод, але й при виборі технологій знезараження вод з підвищеним вмістом вказаних галогенвмісних аніонів.

Проведені дослідження дозволили зробити наступні висновки:

1. Встановлено, що для детектування бромідів і броматів прості і високочутливі методики, придатні для контролю великих масивів проб, відсутні, а відомі високочутливі методики визначення йодидів і йодатів у водах з використанням газової екстракції галогену та хемілюмінесцентного детектування мають обмежене застосування через відсутність відповідних нормативних документів.

2. Вперше запропоновано просту і високочутливу методику визначення бромат-іонів, яка ґрунтується на їх концентруванні у вигляді іонного асоціату фуксину з аніонною ПАР на мембранному фільтрі з подальшим твердофазним спектрофотометричним детектуванням. Таке поєднання концентрування з твердофазною спектрофотометрією значно скорочує тривалість визначення і при цьому дозволяє контролювати вміст броматів у водах на рівні концентрацій, нижчих ГДК.

3. З метою підвищення чутливості аналізу запропоновано просту, надійну і найчутливішу з фотометричних методику визначення бромід-іонів у водах з феноловим червоним, яка ґрунтується на бромованні реагенту з утворенням бромфенолового синього, концентруванні продукту на паперових фільтрах з подальшим твердофазно-спектрофотометричним визначенням.

4. Розроблено тест-методику для експрес-оцінки вмісту бромід-іонів, яка ґрунтується на їх концентруванні з використанням паперових фільтрів, імпрегнованих розчинами нітрату срібла та хлориду калію, що дозволяє оперативно, надійно та селективно оцінити вміст бромід-іонів при виборі безпечної технології підготовки води для питних цілей.

5. Розроблені твердофазно-спектрофотометричні та адаптовані хемілюмінесцентні методики визначення галогенід- та галогенат-іонів можуть бути використані в лабораторіях контролю якості води, їх чутливість та простота виконання дозволили провести моніторинг великого масиву артезіанських вод, фасованих вод різних виробників, природних вод Київської, Дніпропетровської, Херсонської, Одеської та Закарпатської областей на вміст бромід- і бромат-іонів, а також йодид- і йодат-іонів. На основі виконаних досліджень розроблено Державні стандарти України по визначенню бромід- та йодид-іонів у водах – ДСТУ 8929:2019 та ДСТУ 8930:2019, які схвалено технічним комітетом ТК-147 та затверджено ДП УкрНДНЦ.

6. Показано, що особливої уваги при виборі джерел питного водопостачання, а також технологій знезараження води потребують води з підвищеним вмістом бромідів та йодидів, які не повинні підлягати озонуванню з метою їх дезінфекції, а вчасний контроль якості розробленими методиками дозволить визначати перспективні напрямки вдосконалення технологічних прийомів для поліпшення якості питної води.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Мазная Ю.И.** Определение бромат-ионов в водах спектроскопией диффузного отражения / **Ю.И. Мазная**, О.В. Зуй, Т.А. Васильчук, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, № 4. – С.322–332. DOI: 10.3103/S1063455X14040043 (Scopus).
2. Зуй О.В. Определение бромид-ионов в водах методом RGB-цветометрии с применением флуоресцеина / О.В. Зуй, **Ю.И. Мазная** // Методы и объекты химического анализа. – 2014. – Т. 9, № 3. – С. 121–124. DOI: 10.17721/mosa.2014.121-124 (Scopus).
3. **Мазная Ю.И.** Применение фуксина основного для определения бромид-ионов в водах методом отражательной цветометрии / **Ю.И. Мазная**, О.В. Зуй // Химия и технология воды. – 2016. – Т. 38, № 2. – С.183–190. DOI: 10.3103/S1063455X16020077 (Scopus).
4. Гончарук В.В. Определение массовой концентрации бромид-, йодид- и нитрат-ионов в воде / В.В. Гончарук, **Ю.И. Мазная**, О.В. Зуй, М.В. Милюкин, А.В. Терлецкая // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № 1. – С.103–115. DOI: 10.3103/S1063455X18010095 (Web of Science).
5. **Мазная Ю.И.** Мониторинг питьевых вод на содержание бромид-, йодид-, бромат- и йодат-ионов / **Ю.И. Мазная**, О.В. Зуй, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № 6. – С.698–709. DOI: 10.3103/S1063455X18060115 (Web of Science)
6. Спосіб визначення бромід-іонів у водному середовищі методом спектроскопії дифузного відбиття: пат. 114455 Україна / Гончарук В.В., Зуй О.В., **Мазна Ю.І.**; №а201602672; заявл. 17.03.2016; опубл. 12.06.2017, Бюл. № 11.
7. **Мазна Ю.І.** Проблеми визначення мікрокількостей бромат-іонів у водах / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй, Т.О. Васильчук // Збірник праць наукової конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, 28–29 листопада 2013 р.). – К.: ІКХХВ НАН України, 2013. – С. 51–53.
8. Зуй О.В. Визначення бромід-іонів у водах вимірюванням дифузного відбиття забарвлених концентратів / О.В. Зуй, **Ю.І. Мазна** // Тези доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2014» (Київ, 9–12 червня 2014 р.). – К.: Вид-во КНУ ім. Тараса Шевченка, 2014. – С. 56.
9. **Мазна Ю.І.** Застосування фуксину основного для визначення бромід-іонів методом RGB-кольорометрії / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Збірка тез доповідей Шістнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 20–22 травня 2015 р.). – К: КНУ ім.і Тараса Шевченка та Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделєєва, 2015. – С. 127.
10. Зуй О.В. Контроль питних вод на вміст броматів та бромідів у світлі вимог нових нормативних документів / О.В. Зуй, **Ю.І. Мазна** // Збірка доповідей Міжнародного конгресу «ЕТЕВК-2015» (Україна, м. Іллічівськ, 8–12 червня 2015 р.). – К.: ДП «Науково-дослідний та конструкторсько-технологічний інститут міського господарства», 2015. – С. 54–57.
11. **Мазна Ю.І.** Визначення бромід-іонів у морській воді, опрісненій методом фракційної кристалізації / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Тези доповідей Київської

- конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2015» (Київ, 7–9 жовтня 2015 р.). – К.: Вид-во КНУ ім. Тараса Шевченка, 2015. – С. 111.
12. **Maznaya Yulia**. Seawater desalination with special attention to bromide removal / **Yulia Maznaya**, Oleg Zuy // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки» (Київ, Національний університет харчових технологій МОН України, 18–19 листопада 2015 р.). – К.: НУХТ, 2015. – С. 14–15.
  13. Зуй О.В. Контроль рівня бромідів у природних водах як ключ до вирішення проблеми утворення токсичних броматів при водопідготовці / О.В. Зуй, **Ю.І. Мазна** // Тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, Національний авіаційний університет МОН України, 21 квітня 2016 р.). – К.: НАУ, 2016. – С. 145.
  14. **Мазна Ю.І.** Шляхи покращення фотометричних методик визначення бромід-іонів / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Збірка тез доповідей Сімнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 18–20 травня 2016 р.). – К.: КНУ ім. Тараса Шевченка та Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделєєва, 2016. – С. 88.
  15. **Мазна Ю.І.** Рефлектометричне визначення бромід-іонів у водах з використанням реагенту фенолового червоного / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Тези доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2016» (Київ, 18–22 жовтня 2016 р.). – К.: Вид-во КНУ ім. Тараса Шевченка, 2016. – С. 23.
  16. **Мазна Ю.І.** Визначення бромід-іонів спектроскопією дифузного відбиття з використанням спеціального індикаторного паперу для перевірки безпечності питних вод / **Ю.І. Мазна** // Тези доповідей XI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, Національний авіаційний університет МОН України, 20 квітня 2017 р.). – К.: НАУ, 2017. – С. 190.
  17. **Мазна Ю.І.** Фотометричне визначення бромід-іонів в уранвмісних водах / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Тези доповідей Вісімнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 17–19 травня 2017 р.). – К.: КНУ ім. Тараса Шевченка та Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделєєва, 2017. – С. 23.
  18. **Мазна Ю.І.** Іонохроматографічне визначення бромідів у йодованих водах / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Збірка тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2017» (Київ, 18–21 жовтня 2017 р.). – К.: Вид-во КНУ ім. Тараса Шевченка, 2017. – С. 97.
  19. **Мазна Ю.І.** Особливості визначення бромід-іонів у водах різних типів / **Ю.І. Мазна**, О.В. Зуй // Book of Abstracts of Kyiv Conference on Analytical Chemistry “Modern Trends 2018” (Київ, 17–20 жовтня 2018 р.). – К.: Вид-во КНУ ім. Тараса Шевченка, 2018. – С. 14.

*[1-19] Участь у постановці задач, планування експериментальних досліджень, проведення експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, написання тез, участь в оформленні Державних стандартів України.*

## АНОТАЦІЯ

**Мазна Ю.І. Контроль і моніторинг бром- та йодвмісних аніонів у водних об'єктах довкілля. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2020.

Дисертацію присвячено вирішенню актуальної проблеми екологічної безпеки – обранню кращих методик контролю природних і питних вод на вміст бромід-, бромат-, йодид- та йодат-іонів, включаючи, де це доцільно, розробку нових методик, і проведенню моніторингу питних та природних вод м. Києва і областей України на вказані аніони.

З'ясовано можливість визначення бромід-іонів шляхом реєстрації дифузного відбиття тонкого шару забарвлених концентратів із застосуванням концентрування бромованих органічних реагентів флуоресцеїну, фуксину основного та фенолового червоного, бромат-іонів – вимірюванням зміни забарвлення концентратів іонного асоціату фуксину з аніонною поверхнево-активною речовиною. Встановлено, що застосування фенолового червоного та іонних асоціатів фуксину для контролю відповідно бромідів і броматів у водах дає можливість усунути вплив таких сторонніх компонентів, як хлориди, хлорати, йодати, хлораміни, які заважають визначенню броматів та бромідів іншими методами.

Випробувано найбільш поширені методики контролю йодидів та йодатів з метою виявлення та рекомендації найбільш придатних з них для моніторингу вод. Встановлено, що при скринінгу великих масивів проб на вказані компоненти завдяки експресності та селективності переваги мають хемілюмінесцентні методики, які базуються на детектуванні світіння люмінолу.

Проведено моніторинг підземних та бутильованих вод на присутність бромід-, йодид-, бромат- та йодат-іонів розробленими та обраними відомими методиками. В результаті аналізів відзначена стабільність хімічного складу артезіанських вод м. Києва одного і того ж горизонту. З іншого боку, відзначено, що в бюветах, які живляться сумішшю вод з різних водоносних горизонтів, концентрація бромідів і йодидів змінювалася в 3–4 рази. Зроблено висновок про те, що для вод, які містять підвищені концентрації бромідів та йодидів, озонування протипоказане у зв'язку з небезпекою утворення канцерогенних броматів та йодатів. Для консервування та дезінфекції таких вод запропоновано проводити обробку вуглекислим газом.

*Ключові слова:* екологічна безпека, броміди, бромати, йодиди, йодати, моніторинг, питні води, природні води.

## АННОТАЦИЯ

**Мазная Ю.И. Контроль и мониторинг бром- и йодсодержащих анионов в водных объектах окружающей среды. – Квалификационный научный труд на правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2020.



Диссертация посвящена решению актуальной проблемы экологической безопасности – выбору лучших методик контроля природных и питьевых вод на содержание бромид-, бромат-, йодид- и йодат-ионов, включая, где это целесообразно, разработку новых методик, и проведению мониторинга питьевых и природных вод г. Киева и областей Украины на указанные анионы.

Выявлена возможность определения бромид-ионов путем регистрации диффузного отражения тонкого слоя окрашенных концентратов с применением концентрирования бромированных органических реагентов флуоресцеина, фуксина основного и фенолового красного, бромат-ионов – измерением изменения окраски концентратов ионного ассоциата фуксина с анионным поверхностно-активным веществом. Установлено, что применение фенолового красного и ионных ассоциатов фуксина для контроля соответственно бромидов и броматов в водах дает возможность устранить влияние таких компонентов, как хлориды, хлораты, йодаты, хлорамины, которые мешают определению броматов и бромидов другими методами.

Испытаны наиболее распространенные методики контроля йодидов и йодатов с целью выявления и рекомендации наиболее подходящих из них для мониторинга вод. Установлено, что при скрининге больших массивов проб на указанные компоненты благодаря экспрессности и селективности преимущества имеют хемилюминесцентные методики, основанные на детектировании свечения люминола.

Проведен мониторинг подземных и бутылированных вод на бромид-, йодид-, бромат- и йодат-ионы разработанными и отобранными известными методиками. В результате анализов отмечена стабильность химического состава артезианских вод г. Киева одного и того же горизонта. С другой стороны, отмечено, что в бюветах, которые питаются смесью вод из разных водоносных горизонтов, концентрация бромидов и йодидов менялась в 3–4 раза. Сделан вывод о том, что для вод, содержащих повышенные концентрации бромидов и йодидов, озонирование противопоказано в связи с возможностью образования канцерогенных броматов и йодатов. Для консервирования и дезинфекции таких вод предложено проводить обработку углекислым газом.

*Ключевые слова:* экологическая безопасность, бромиды, броматы, йодиды, йодаты, мониторинг, питьевые воды, природные воды.

## ABSTRACT

***Mazna Yu. Control and monitoring of bromine and iodine-containing anions in water bodies of the environment. – Qualification scientific work as the manuscript.***

Thesis for a Candidate of Chemical Sciences degree by specialty 21.06.01 – Ecological Safety. – Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2020.

The dissertation is dedicated to solving the urgent problem of environmental safety – the selection of the best procedures for monitoring natural and drinking water for the content of bromide, bromate, iodide, and iodate ions, including, where appropriate, the development of new procedures, and monitoring of drinking water and natural waters of Kyiv and regions of Ukraine for the anions indicated.

As a result of systematic research for the determination of bromides and bromates, photometric methods were developed using diffuse reflection spectroscopy, which were further evaluated for the effect of interferences, accuracy, reproducibility of results and the ability to detect microquantities of analytes.

The possibility of determining bromide ions by detecting the diffuse reflection of a thin layer of colored concentrates using the preconcentration of brominated organic reagents fluorescein, fuchsin basic and phenol red, bromate ions – by measuring the color change of the concentrates of the ionic associate of fuchsin with an anionic surfactant was revealed. It has been established that the use of phenol red and fuchsin ionic associates to control bromides and bromates in water, respectively, makes it possible to eliminate the influence of components such as chlorides, chlorates, iodates, chloramines, which interfere with the determination of bromates and bromides by other methods.

The peculiarities of the analysis of bromide ions in waters of different origin are determined and recommendations for the choice of control methods depending on the type of water to be analyzed and the availability of certain equipment are given.

For the first time, it was found that uranium compounds, which are present in some groundwaters in Ukraine in soluble form, have a significant interfering effect on the determination of bromide ions, probably due to complexation with the dye. Therefore, experiments were performed to remove this interfering component from the analyzed water and a method was developed of preliminary sample preparation.

The most common procedures for controlling iodides and iodates have been tested in order to identify and recommend the most suitable ones for water monitoring. It has been established that when screening large arrays of samples for these components, due to rapidity and selectivity, chemiluminescent procedures based on the detection of luminol chemiluminescence have advantages.

Groundwater and bottled water were monitored for bromide, iodide, bromate and iodate ions by developed and selected known procedures. As a result of the analyses, the stability of the chemical composition of artesian waters in Kyiv of the same horizon was noted. On the other hand, it was noted that in pump rooms that feed on a mixture of water from different aquifers, the concentration of bromides and iodides changed 3–4 times. It was concluded that for waters containing elevated concentrations of bromides and iodides, ozonation is contraindicated in connection with the possibility of the formation of carcinogenic bromates and iodates. To preserve and disinfect such waters, it is proposed to carry out carbon dioxide treatment.

*Keywords:* environmental safety, bromides, bromates, iodides, iodates, monitoring, drinking water, natural water.